

AN 1989:40245 CAPLUS
 DN 110:40245
 ED Entered STN: 04 Feb 1989
 TI Adhesive sheets for bonding of oily steel plates
 IN Inaike, Toshihiro; Kunimura, Masaru; Niihama, Masaaki; Kawanishi, Kenji
 PA Ube Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09J007-00
 ICS C09J003-12; C09J003-16
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 55

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63227686	A2	19880921	JP 1987-63053	19870318
	JP 07005866	B4	19950125		
PRAI	JP 1987-63053		19870318		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 63227686	ICM	C09J007-00
	ICS	C09J003-12; C09J003-16
	IPCI	C09J0007-00 [ICM,4]; C09J0003-12 [ICS,4]; C09J0003-16 [ICS,4]
	IPCR	C09J0007-00 [I,A]; C09J0007-00 [I,C*]; C09J0109-00 [I,C*]; C09J0109-02 [I,A]; C09J0163-00 [I,A]; C09J0163-00 [I,C*]; C09J0163-02 [I,A]; C09J0163-02 [I,C*]
	ECLA	C09J003/12; C09J003/16; C09J007/00

AB The title sheets comprise carboxylated acrylonitrile-butadiene copolymers, reactive diluents, bisphenol A epoxy resins, polyfunctional epoxy resins, dicyandiamide (I), guanidine derivs., and curing accelerators. A mixture of Hycar 1072 20, alkylphenyl glycidyl ether 12, Epikote 828 50, Epikote 1004 8, YL 933 10, KBM 403 2, di-o-tolylguanidine 5, I 3, and PhCH₂NMe₂ 1 part was pressed to form a sheet. The sheet was pressed against an oily steel plate for 20 min at 180° to give tensile shear strength (-30°) 300 kg/cm² and T-peel strength 20 kg/25 mm, vs. 270 and 7, resp., without I.

ST rubber adhesive sheet steel; epoxy adhesive sheet steel; glycidyl ether adhesive sheet; guanidine epoxy adhesive sheet; dicyandiamide epoxy adhesive sheet; adhesive bonding oily metal; carboxy rubber adhesive sheet

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(adhesive sheets containing, for bonding to oily steel)

IT Crosslinking

(of epoxy-rubber adhesives, in bonding of oily steel)

IT Adhesives

(sheets, epoxy-rubber, for bonding to oily steel)

IT 108-95-2D, Phenol, alkyl derivs., glycidyl ethers 25068-38-6,

Epikote 828 25265-19-4, Acrylic acid-acrylonitrile-butadiene

copolymer 31305-94-9, Epikote 604 90967-47-8, YL 933

RL: USES (Uses)

(adhesive sheets containing, for bonding oily steel)

IT 12597-69-2, Steel, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(adhesives for bonding of oily)

IT 97-39-2, Di-o-tolylguanidine 461-58-5, Dicyandiamide

RL: USES (Uses)

(curing agents, in epoxy adhesive for oily steel)

reactive
diluent

DERWENT-ACC-NO: 1988-310815

DERWENT-WEEK: 198844

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sheet-form adhesive compsn. - contg.
acrylonitrile-butadiene copolymer, epoxy resin,
bisphenol-A epoxy resin and guanidine cpd. with di:cyan
di:amide curing agent

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD[UBEI]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0063053 (March 18, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 63227686 A</u>	September 21, 1988	N/A	007	N/A
JP 95005866 B2	January 25, 1995	N/A	006	C09J 007/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63227686A	N/A	1987JP0063053	March 18, 1987
JP 95005866B2	N/A	1987JP0063053	March 18, 1987
JP 95005866B2	Based on	JP 63227686	N/A

INT-CL (IPC): C09J003/12, C09J007/00, C09J109/02, C09J163/00,
C09J163/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63227686A

BASIC-ABSTRACT:

A sheet-form adhesive compsn. contains (A) an acrylonitrilebutadiene copolymer contg. carboxyl gp. in molecule; (B) a reactive diluent; (C) a bisphenol-A epoxy resin; (D) a multifunctional epoxy resin; and (D) a mixt. of guanidine cpd. with a dicyan diamide as a curing agent, and a curing accelerator.

Specifically the wt. ratio of the bisphenol-A epoxy resin (C) to the multi-functional epoxy resin (D) is 90:1040:60 and 10-80 pts. wt. of the reactive diluent (B) is contained based on 100 pts. wt. of the acrylonitrile-butadiene copolymer (A). Pref. reactive diluents are aliphatic acid monoglycidyl esters, alkylphenol monoglycidyl esters, etc. Multi-functional epoxy resin is pref. multifunctional phenol type, glycidylamine multi-functional epoxy resin, etc. Pref. guanidine cpd. is diphenyl guanidine, diorthotolyl guanidine, etc.

USE/ADVANTAGE - As structural adhesive for metals in aircrafts, cars, ships, buildings, etc. The compsn. is effective even for metals on which oil remains, and has good tensile shear strength and peel resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SHEET FORM ADHESIVE COMPOSITION CONTAIN POLYACRYLONITRILE
POLYBUTADIENE COPOLYMER EPOXY RESIN BISPHENOL-A EPOXY RESIN
GUANIDINE COMPOUND DI CYAN DI AMIDE CURE AGENT

DERWENT-CLASS: A12 A21 A81 E16 G03

CPI-CODES: A04-B04; A05-A01E3; A05-A02; A07-A04A; A12-A05A; A12-A05C;
E10-A15F; E10-A17; G03-B02B; G03-B02E2; G03-B04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

PAT-NO: JP363227686A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63227686 A
TITLE: ADHESIVE COMPOSITION OF SHEET FORM
PUBN-DATE: September 21, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
INAIKE, TOSHIHIRO
KUNIMURA, MASARU
NIIHAMA, MASAOKI
KAWANISHI, KENJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP62063053

APPL-DATE: March 18, 1987

INT-CL (IPC): C09J007/00, C09J003/12 , C09J003/16

US-CL-CURRENT: 523/400

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled composition outstanding in tensile shear strength and peel strength, useful for bonding to oil-surfaced steel plates in particular, comprising each specific acrylonitrile/butadiene copolymer, reactive diluent, epoxy resin, curing agent, etc.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) an acrylonitrile/butadiene copolymer having carboxyl group within the molecule, (B) a reactive diluent of e.g., glycidyl ether base, (C) a bisphenol A type epoxy resin, (D) a polyfunctional epoxy resin and (E) a combination of (i) curing agent made up of a guanidine compound and dicyandiamide and (ii) curing accelerator comprising a tertiary amine, etc. The weight ratio C/D is 90/10~40/60 (pref., 85/15~50/50).

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-227686

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)9月21日
 C 09 J 7/00 J HK 6770-4J
 3/12 J EJ 6681-4J
 3/16 J FP 6681-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シート状接着剤組成物

⑯ 特 願 昭62-63053

⑰ 出 願 昭62(1987)3月18日

⑱ 発 明 者 稲 池 稔 弘 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
 ⑲ 発 明 者 国 村 勝 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
 ⑲ 発 明 者 新 浜 正 昭 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
 ⑲ 発 明 者 川 西 賢 治 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内
 ⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 渡邊 一平 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

シート状接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) カルボキシル基を分子内に有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、
 (B) 反応性希釈剤、
 (C) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、
 (D) 多官能エポキシ樹脂、
 (E) 硬化剤としてグアニジン化合物とジシアンジアミドの混合物および硬化促進剤、
 を含有することを特徴とするシート状接着剤組成物。

(2) (C) ビスフェノールA型エポキシ樹脂対
 (D) 多官能エポキシ樹脂の重量比が、90対10
 ～40対60である特許請求の範囲第1項記載の
 シート状接着剤組成物。

(3) (B) 反応性希釈剤が、(A) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部に對し10
 ～80重量部含有される特許請求の範囲第1項記

載のシート状接着剤組成物。

(4) (C) ビスフェノールA型エポキシ樹脂と
 (D) 多官能エポキシ樹脂の混合物100重量部に
 對し、(A) アクリロニトリル-ブタジエン共重合
 体と(B) 反応性希釈剤の混合物が10～70重量
 部含有される特許請求の範囲第1項記載のシート
 状接着剤組成物。

(5) (C) ビスフェノールA型エポキシ樹脂と
 (D) 多官能エポキシ樹脂の混合物100重量部に
 對し、グアニジン化合物3～9重量部およびジシ
 アンジアミド2～6重量部含有される特許請求の
 範囲第1項記載のシート状接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はシート状接着剤組成物、更に詳しくは、
 構造用接着剤として金属の接着、特に油面鋼板
 の接着に有用で接着強度に優れたシート状接着剤
 組成物に関する。

〔従来の技術〕

構造用接着剤は、航空・宇宙、車両、船舶、建

業・土木、電気・電子等の幅広い分野で使用されている。近年、これらの構造部材である鋼板に防錆油や加工油を付着したまま接着可能な接着剤の開発が検討もしくは実用化されはじめている。これらの用途では、厳しい条件下で用いられることが多く、接着剤に対してもそれに対応する性能が必要とされる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来の接着剤では、油面鋼板の接着において、引張剪断強度と剝離強度の双方を充分満足するに至っておらず、また常温以外の高湿や低温でも高い接着力を示す構造用接着剤は知られていなかった。

またシート状接着剤に関しても、エポキシ樹脂組成物や硬化剤で油面鋼板の接着に改良効果を挙げべく工夫がなされたものは今迄存在しなかった。

〔問題点を解決するための手段〕

従って、本発明は、前記従来の問題点を解決すべく、油面金属の接着に際して、引張剪断強度の

みならず剝離強度にも優れたシート状接着剤組成物を提供することを主な目的とするものである。

さらに、本発明は高温のみならず低温においても接着強度に優れたシート状接着剤組成物を提供することを目的とするものである。

そして、その目的は本発明によれば、

(A) カルボキシル基を分子内に有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、

(B) 反応性希釈剤、

(C) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、

(D) 多官能エポキシ樹脂、

(E) 硬化剤としてグアニジン化合物とジシアンジアミドの混合物および硬化促進剤、を含有してなる、シート状接着剤組成物、によって達成される。

すなわち、本発明は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂の配合物、および硬化剤としてグアニジン化合物とジシアンジアミドの混合物を含有させることにより、油面金属の接着に際し、常温はもちろん高温や低温での接着

3

力をも向上させることができたものである。

本発明のシート状接着剤組成物に配合される(A)成分は、ポリマーの末端あるいは分子内にカルボキシル基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体である。代表的な商品としては、B. F. グッドリッチ社製の固形ハイカー(Hycar)(商品名)等が挙げられる。

(B)成分は反応性希釈剤であり、グリシジルエーテル系、グリシジルエステル系あるいはグリシジルアミン系の、常温で液状の化合物であって、分子内に1個以上のグリシジル基および/またはエステル基、エーテル基あるいはアミノ基等を有する化合物の総称である。その例として、脂肪酸モノグリシジルエステル、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル、アルキルモノグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレート等が挙げられる。

(B)成分の反応性希釈剤は、(A)成分のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部に対し10~80重量部、好ましくは30~70重

4

量部配合する。反応性希釈剤はアクリロニトリル-ブタジエン共重合体とエポキシ樹脂の双方に相溶性を有する。また、油面に対する親和性を高め、且つ硬化後は可撓性を付与し高い剝離強度を与える効果を有している。しかし、配合量が10重量部より少ないと、相溶性が不十分となり均一な組成物が得られにくく、一方、80重量部を超えると硬化度が低下し、どちらの場合も高い接着強度が得られにくくなる。

(C)成分のビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、液状及び固形状のものを有するものである。すなわち、(C)成分は液状物と固形状物を混合して用い、常温においては高粘度の液状であることが望ましい。

次に、(D)成分は分子内に3個以上の官能基をもった多官能エポキシ樹脂であり、例えば多官能フェノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは常温で固形あるいは高粘度の液状であることが好ましい。

5

6

(C) 成分のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と (D) 成分の多官能エポキシ樹脂は混合して使用する。配合比としては、(C) 成分対 (D) 成分の重量比が 90 対 10 ～ 40 対 60、好ましくは 85 対 15 ～ 50 対 50 である。これらの (C) 成分と (D) 成分の混合物は液状にて、前記の (A) 成分であるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体と (B) 成分である反応性希釈剤の混合物に添加混合し、均一分散系のエポキシ樹脂接着剤組成物の主剤として調整する。なお、(C) 成分と (D) 成分のエポキシ樹脂混合物 100 重量部に対し、(A) 成分と (B) 成分の混合物が 10 ～ 70 重量部、好ましくは 20 ～ 60 重量部の範囲に配合する。これらの配合範囲における接着剤組成物は、接着剤形状がシート状となる粘度を保ち、且つシート状に形成後は接着作業性の向上および油面に対する吸油性の向上や、高温のみならず低温においても優れた接着強度を発現する。特に、(C) 成分と (D) 成分の各エポキシ樹脂の配合は、引張剪断強度を高めるばかりでなく、剝離強度を低下させず、双

方のバランスを保つ効果を有している。このことは常温のみならず高温においても同様にいえることである。

(E) 成分は、グアニジン化合物とジシアンジアミドの混合系硬化剤であり、硬化促進剤を有してもよい。

グアニジン化合物としては、例えばジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニド等が挙げられる。

硬化促進剤としては、イミダゾール化合物、尿素化合物、3 級アミン類等が挙げられるが、3 級アミン類が望ましい。

(E) 成分の配合量は、全エポキシ樹脂 100 重量部に対し、グアニジン化合物が 3 ～ 9 重量部、好ましくは 4 ～ 8 重量部、およびジシアンジアミドが 2 ～ 6 重量部、好ましくは 2 ～ 5 重量部の範囲である。これらのグアニジン化合物とジシアンジアミドの混合系硬化剤は、従来の硬化剤として多用されていたジシアンジアミド単独系における

7

硬化反応が遅く、短時間の硬化反応では接着力が充分でないという欠点を改良する効果がある。特に、本発明に使用する混合系エポキシ樹脂組成には有効である。しかし、配合量が前記配合範囲より少ない場合は硬化度が不足し、また多い場合には硬化物が脆くなり、どちらの場合にも接着力の充分な向上は望めない。

本発明のシート状接着剤組成物は、シランカップリング剤を含んでもよく、これらの配合により接着性はさらに向上する。シランカップリング剤は独立で接着剤組成物中に配合することができる。シランカップリング剤は分子内にエポキシ基を有するものが好ましく、その例としては β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

本発明のシート状接着剤組成物にはアルミニウムなどの金属粉、カーボンブラック、グラファイト、ケイ酸塩類、炭酸カルシウム、タルク、クレ

8

ー、ガラス繊維、炭素繊維等の公知の充填材ないし補強剤、発泡防止剤、タレ止め剤、防錆剤などの添加剤、顔料や染料などの着色剤、耐炎剤などを使用目的に応じ、その硬化前の任意の段階で添加できる。

なお、各成分の混合および各種添加剤の添加などは、各種の混合装置を使用して行なうことができ、そのような目的で用いる混合装置の例としては、ロール、ニーダーなどを挙げることができる。

また、接着剤のシート化は、例えばシリコーン処理ペーパー、ポリエチレンテレフタレートフィルム、テフロン（商品名）シートのような基材を用いて、ロールやプレスなどの加圧力でラミネートする方法などを挙げることができる。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例および比較例に基づいて更に詳細に説明する。

なお、各例における引張剪断強度および T 型剝離強度は、下記の方法により求めた。

引張剪断強度の測定法

J I S K 6 8 5 0 に準拠して行なった。試験片は J I S G 3 1 4 1 による厚さ 1.6 mm の鋼板の間にラップ長 1.25 mm、接着厚さ 0.15 mm に接着剤を塗布し、180℃、20分で硬化し作成した。試験は、東洋ボールドウィン社製テンシロン引張試験機を用い、引張速度 5 mm/min で測定した。

T 型剝離強度の測定法

J I S K 6 8 5 4 に準拠して行なった。試験片は J I S G 3 1 4 1 による厚さ 0.8 mm の鋼板の間に、接着厚さ 0.15 mm に接着剤を塗布し、180℃、20分で硬化し作成した。試験はテンシロン引張試験機を用い、引張速度 200 mm/min で測定した。

なお、油面鋼板試験片の作成は、J I S 鋼板を防錆油（メタルガード # 8 3 1（モービル石油社製））にディップし、24時間放置したもので接着試験片を作成した。

（実施例 1）

第 1 表に配合および配合量を示すように、(A) 成分としてカルボキシシル基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体（ハイカー 1072、B. F. グッドリッチ社製）20重量部、(B) 成分としてアルキルフェノールモノグリシジルエーテル 12重量部を冷却しながらニーダーで混合する。この混合物に、(C) 成分であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エビコート 828 及びエビコート 1004、油化シェル製）58重量部と (D) 成分である多官能フェノール型エポキシ樹脂（YL-933、油化シェル製）10重量部の混合物 70重量部、またシランカップリング剤（エポキシシラン KBM 403、信越化学製）2重量部を混合し、均一分散系の配合物を得た。さらに、(E) 成分であるグアニジン化合物（ジ-オ-トリルグアニジン）5重量部、ジシアングアミド 3重量部、3級アミン類（ジメチルベンジルアミン）1重量部を冷却しながら混入して接着剤組成物を得た。

この接着剤は高粘度であるから、加圧力下でシ

1 1

1 2

リコーン処理ペーパーとラミネートし、シート形状とした。

そして油面鋼板を用いて、前記の接着剤で貼り合せた後、180℃、20分で硬化させて試験片を作成した。この試験片を使用して、第 2 表に示すように引張剪断強度および T 型剝離強度を -30℃、23℃、80℃で測定した。

（実施例 2～4）

実施例 1 と同様にして、それぞれ第 1 表に示す組成の接着剤組成物を得た。

この接着剤を用いて実施例 1 と同様にして接着強度を測定した。その結果を第 2 表に示す。

（比較例 1～8）

実施例 1 と同様にして、それぞれ第 1 表に示す組成の接着剤組成物を得た。

この接着剤を用いて実施例 1 と同様にして接着強度を測定した。その結果を第 2 表に示す。

1 3

第1表

成 分	実 施 例				比 較 例							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
ハイカ-1072	20	27	10	20	20	20	27	10	20	1.5	20	55
アキルフェノールモノグリシ ジエーテル	12	13	5	12	12	12	13	5	1.5	20	35	5
エビコート828	50	30	35	50	50	50	60	20	50.5	22.5	20	30
〃 834	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
〃 1001	0	0	25	0	0	0	0	10	0	0	0	5
〃 1004	8	0	0	8	8	8	0	0	13	26	10	0
〃 604	0	0	25	0	0	0	0	5.5	0	0	0	5
YL-933	10	10	0	10	10	10	0	0	15	30	15	0
エポキシランKBM403	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
シー-オ-トリルグアニジン	5	5	5	5	10	0	5	5	5	5	5	5
ジアンタミド	3	3	3	3	0	6	3	3	3	3	3	3
ジメチルベンジルアミン	1	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2
アルミニウム粉	0	48	0	48	0	0	48	0	0	0	0	0

(注1) 各成分の数値は重量部で示す。

(注2) エビコートは油化シェル製エポキシ樹脂を示す。

第2表

		測定温度 (℃)	引張剪断強度 (Kg/cm ²)	T 型剝離強度 (Kg/25mm)
実 施 例	1	- 3 0	3 0 0	2 0
		2 3	2 4 0	2 2
		8 0	1 3 0	1 2
	2	- 3 0	3 5 0	2 6
		2 3	2 4 0	2 5
		8 0	1 2 0	1 0
	3	- 3 0	2 7 0	1 1
		2 3	2 4 0	1 7
		8 0	1 8 0	1 3
	4	- 3 0	3 1 0	2 0
		2 3	2 6 0	2 0
		8 0	1 3 0	1 0
比 較 例	1	- 3 0	2 7 0	7
		2 3	2 2 0	1 8
		8 0	7 0	6
	2	- 3 0	2 7 0	8
		2 3	2 3 0	1 9
		8 0	8 0	7
	3	- 3 0	2 5 0	9
		2 3	2 0 0	2 2
		8 0	5 0	4
	4	- 3 0	2 3 0	4
		2 3	2 2 0	1 3
		8 0	1 0 0	6
	5	- 3 0	2 6 0	9
		2 3	2 2 0	1 6
		8 0	7 0	5
	6	- 3 0	-	-
		2 3	2 1 0	7
		8 0	-	-
	7	- 3 0	-	-
		2 3	1 7 0	2 5
		8 0	-	-
	8	- 3 0	-	-
		2 3	1 3 0	3 2
		8 0	-	-

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のシート状接着剤組成物は、引張剪断強度および剝離強度の双方に優れているものである。さらに、本発明のシート状接着剤組成物は、高温のみならず低温においても優れた接着強度を示すという利点を有する。

代理人 渡邊 一平

代理人 黒田 博道